

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-354536

(43)Date of publication of application : 08.12.1992

---

(51)Int.Cl.

B01J 23/02  
B01D 53/36  
B01J 21/10  
B01J 23/50  
B01J 23/66

---

(21)Application number : 03-153891

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.1991

(72)Inventor : TAKAGI YOICHI  
YOSHIDA NAOKI  
MORIMOTO TAKESHI

---

(54) CATALYST FOR DECOMPOSITION OF NITROGEN OXIDE AND METHOD FOR DECOMPOSING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for decomposition of NO<sub>x</sub> enabling decomposition of NO<sub>x</sub> contained in exhaust gas from the diesel engine of an automobile, etc., or various burners for an industrial furnace, etc., in which combustion with excess oxygen is carried out into harmless compds. without using ammonia.

CONSTITUTION: One or more kinds of alkaline earth metals and/or silver is supported on a carrier such as  $\gamma$ -alumina by a soln. impregnation method to obtain a catalyst and NO<sub>x</sub> in exhaust gas is decomposed with the catalyst while feeding hydrocarbon such as C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354536

(43) 公開日 平成4年(1992)12月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/02		A 8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 2	B 9042-4D		
B 0 1 J 21/10		A 8017-4G		
23/50		A 8017-4G		
23/66		A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-153601	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月29日	(72) 発明者	高木 洋一 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	吉田 直樹 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	森本 剛 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 誠治

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物分解触媒と窒素酸化物の分解方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】自動車用などのディーゼルエンジン、酸素過剰の希薄燃焼が行なわれる工機炉などの各種燃焼器から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物をアンモニアを用いずに無害な化合物に分解できる窒素酸化物分解触媒を提供する。

【構成】γ-アルミナなどの担体にアルカリ土類金属の一種以上および/または銀を溶液含浸法で担持した触媒を用い、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などの炭化水素を供給しながら排ガス中の窒素酸化物を分解する。

(2)

特開平4-354536

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素ガスの存在下で、排ガス中の窒素酸化物を分解するのに使用される触媒であって、アルカリ土類金属の1種以上および／または銀を担体に担持せしめたものであることを特徴とする窒素酸化物分解触媒。

【請求項2】担体がアルミナ担体である請求項1に記載の窒素酸化物分解触媒。

【請求項3】排ガスがディーゼルエンジンからの排ガスである請求項1または2に記載の窒素酸化物分解触媒。

【請求項4】炭化水素ガスを注入しながら排ガス中の窒素酸化物を分解する窒素酸化物の分解方法であって、窒素酸化物分解触媒としてアルカリ土類金属の1種以上および／または銀をアルミナ担体に担持せしめたものを用いることを特徴とする窒素酸化物の分解方法。

【請求項5】排ガスがディーゼルエンジンからの排ガスである請求項4に記載の窒素酸化物の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はトラック、バス、船舶等に搭載されたディーゼルエンジンや発電用に用いられるディーゼルエンジン、家庭用各種燃焼機器、各種工業炉の燃焼器などから排出される $\text{NO}_x$ を過剰に含む排ガス中に含まれている窒素酸化物（以下 $\text{NO}_x$ と略す）を、人体に無害な物質に分解する $\text{NO}_x$ 分解触媒、およびこれら排ガス中に含まれている $\text{NO}_x$ の分解方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンや各種燃焼器から排出される排ガス中には通常問題となる量の有害な $\text{NO}_x$ が含まれており、これらは光化学スモッグの原因になるとされているだけでなく、人体の呼吸器系に悪影響を及ぼすといわれている。このため、 $\text{NO}_x$ の低減対策、除去対策が強く要望されており、法的規制を強化する方針が打ち出されている。

【0003】 $\text{NO}_x$ の発生量は発生源となる装置において燃焼方法などを工夫することによりある程度低減することができるが、その程度は十分でなく、現状では排ガスを別途処理することが必要とされている。

【0004】一方、排ガス中に酸素の量が少ない場合は、ガソリンエンジンで採用されている三元触媒の技術で処理できるが、排ガス中に多量の $\text{O}_2$ が含まれているディーゼルエンジンの排ガスなど、酸素が過剰の希薄燃焼の排ガスについてはこの三元触媒を使用しても効果がなく、排ガス中に存在する未燃焼の炭化水素や一酸化炭素等で還元しようとしても浄化することができない。

【0005】希薄燃焼の排ガス中から $\text{NO}_x$ を除去する方法としては、還元剤としてアンモニアを用いる $\text{NO}_x$ の触媒分解プロセスが工業的に確立されている。しかし、アンモニアの注入量を $\text{NO}_x$ の発生量に応じて制御するための装置を付けると脱硝装置が高価で大きなものとなり、

小規模な燃焼装置や移動発生源用の触媒装置としては適していない。

【0006】また、過剰にアンモニアが注入された場合には、触媒の下流において残留する還元剤のアンモニアを無害化処理する必要があり、小規模の発生源である家庭用燃焼器や自動車のディーゼルエンジンには、実用上この無害化する処理装置まで取り付けることができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は排ガス中に過剰の酸素が含まれるような排ガス中の $\text{NO}_x$ を、アンモニアを用いずに分解する触媒とこの触媒を用いる $\text{NO}_x$ の除去方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、本発明の窒素酸化物分解触媒は、炭化水素ガスの存在下で排ガス中の窒素酸化物を分解するのに使用される窒素酸化物分解触媒であって、アルカリ土類金属の1種以上および／または銀を担体に担持せしめたものであることを特徴とする。

【0009】本発明の窒素酸化物分解触媒は、たとえばアルカリ土類金属の1種以上および／または銀を、金属塩の水溶液などの形で担体、好ましくはアルミナ担体に含浸し、乾燥後焼成して得られる。

【0010】本発明の窒素酸化物分解触媒は、特にディーゼルエンジンの排ガス中に存在する $\text{NO}_x$ を除去するのに好適なものである。排ガス中に $\text{O}_2$ や $\text{SO}_2$ が共存する系では、触媒の $\text{O}_2$ による酸化や、 $\text{SO}_2$ による被毒が起り、ガソリンエンジンのように被毒成分が共存しない系では高い $\text{NO}_x$ 分解活性を示す三元触媒も、ほとんど活性が発現しない。

【0011】本発明の窒素酸化物分解触媒では、ディーゼルエンジンの排ガスのように被毒物質が共存する系においても、炭化水素を注入して共存させると、触媒の酸点等の働きによって、還元剤として機能する炭化水素が活性な中間体に変化し、 $\text{NO}_x$ との反応性が向上することによって $\text{NO}_x$ 分解活性が発現すると考えている。

【0012】また活性化された炭化水素は、触媒表面の $\text{O}_2$ による酸化や $\text{SO}_2$ による被毒を抑制し、触媒が高い活性状態に維持されるため、触媒が高い $\text{NO}_x$ 分解活性と長寿命を保つことが可能となる。

【0013】本発明の窒素酸化物分解触媒の主要な成分である銀あるいはアルカリ土類金属は、それぞれ単独でアルミナ担体に担持させても有効な $\text{NO}_x$ 分解活性を発現するが、両者を組合せることによって相乗効果を発揮し、より高い $\text{NO}_x$ 分解活性を示す。

【0014】本発明の窒素酸化物分解触媒の調製に用いられる銀とアルカリ土類金属の出発物質としては、どのような化合物形態のものでもよいが、例えばこれらの金属元素の硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩、酢酸塩、水酸化物、銅

(3)

特開平4-354536

3

塩を用いることができ、原料の化合形態に適した調製方法により溶液が調製され、溶媒への良好な溶解性や担持する触媒成分の良好な分散性が確保できることから、特に硝酸塩、酢酸塩等を出発物質として用いるのが好ましい。

【0015】これらの金属の塩を水または、例えばメタノール、エタノール、アセトン等に溶解させた溶液などの有機溶媒、特に好ましくは水に溶解させ、アルミナなどの担体に含浸させた後、乾燥させることによって調製するのが簡便である。この場合アルカリ土類金属の塩は、2種類以上混合して用いても別に差し支えない。

【0016】銀やアルカリ土類金属の担体に対する担持量としては、外掛けで0.1～10重量%程度とするが、特に0.5～2重量%が経済性及び効果の点で望ましい。

【0017】本発明の触媒に使用する担体は、好ましくはアルミナ担体、特に好ましくはγ-アルミナである。またその比表面積は、好ましくは10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは1000 m<sup>2</sup>/g以上ある担体である。触媒を調製するには、金属塩の溶液を担体に含浸して乾燥後に焼成するが、焼成温度は450℃～700℃、好ましくは500℃～650℃で、保持時間は1～10時間、好ましくは2～6時間とするが、これらの条件は必ずしも限定されるものではない。

【0018】本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒において、NO<sub>x</sub>の還元剤として働くと考えられる炭化水素は、その燃焼特性や部分的に酸化された中間体の存在状態によって反応特性が異なり、触媒や排ガスの反応処理条件との整合性により、NO<sub>x</sub>分解活性に差を生じる。

【0019】炭化水素の種類としては、メタン、LPG、ガソリン等の気化が可能な炭化水素であればどのようなものでも用いることができる。上記のうちでは、炭素数が比較的多い炭化水素が好ましい。上記炭化水素に代えて、または、上記炭化水素に加えて、これらの炭化水素の部分酸化物であるアルコール、アルデヒドなどを用いることもできる。上記炭化水素、または、これらの部分酸化物は、触媒表面に活性な形で留まり、触媒表面を活性な状態に保つため、より高いNO<sub>x</sub>分解活性を発現すると考えている。

【0020】炭化水素の添加量は、NO<sub>x</sub>の分解率を高く保持する意味では、NO<sub>x</sub>1当量に対して炭化水素を0.3～2当量とするのが好ましく、NO<sub>x</sub>との反応量論比以下の濃度の炭化水素を添加してもNO<sub>x</sub>分解活性は発現する。

【0021】炭化水素は添加濃度が高いほど触媒のNO<sub>x</sub>分解活性は高くなるが、過剰な場合には触媒の下流からの未反応炭化水素の排出を極力減らす必要があるため、NO<sub>x</sub>との反応量論比が1以下になるように添加することが特に好ましい。

【0022】本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒による好ましいNO<sub>x</sub>

4

の除去対象であるディーゼルエンジンの排ガス中には、通常体積%でSO<sub>x</sub> 10～300ppm、O<sub>2</sub> 2～20%、CO<sub>2</sub> 5～15%、H<sub>2</sub>O 5～15%、NO<sub>x</sub> 200～3000ppm、炭素0.05～0.6g/Nm<sup>3</sup>が含まれているが、本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒ではSO<sub>x</sub>が500ppm程度まで、O<sub>2</sub>は20%程度まで含まれていても活性であり、ディーゼルエンジンの排ガス組成であれば全て対応できる。しかし、特に排ガスの組成を限定する必要はない。

【0023】触媒の反応条件としては、温度が150℃～800℃、特に300℃～600℃の範囲とするのが好ましい。空間速度(SV)は2000～10000h<sup>-1</sup>、特に5000～50000h<sup>-1</sup>の範囲とするのが好ましい。

【0024】

【作用】ディーゼルエンジンからの排ガス中に炭化水素を注入して共存させることによって、SO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>等の触媒成分による触媒の劣化がなくなり、触媒表面を常に高い活性状態に保つことができ、より高いNO<sub>x</sub>分解活性を発現させる。

【0025】本発明の好ましい重炭酸化合物分解触媒では、アルミナ担体に銀とアルカリ土類金属を組合せて担持することにより、炭化水素をさらに活性にし、触媒のNO<sub>x</sub>分解活性をさらに増進している。

【0026】

【実施例】例1～6

アルミナ担体として市販のγ-アルミナ粉末(比表面積128m<sup>2</sup>/g)を使用し、各種アルカリ土類金属の硝酸塩や酢酸塩水溶液を含浸せしめた。これらを120℃に保持して一昼夜乾燥させた後、600℃において4時間焼成してアルカリ土類金属酸化物をアルミナ担体に担持せしめたものを触媒として用いた。

【0027】それぞれの触媒におけるアルカリ土類金属酸化物の担持量は、金属換算でアルミナ担体に対して外掛けで0.5～2重量%とした。

【0028】アルカリ土類金属の担持量の調整は水溶液の濃度を変えることによって行ない、各触媒は120 kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形した後に破砕し、篩で分級して10～22メッシュの粒度のものを試験用触媒として使用した。

【0029】これらの触媒をそれぞれ通常の常圧固定床流通反応装置に入れて次のような条件で反応を行なわせた。

【0030】反応ガス組成：NO<sub>x</sub> 1200ppm、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 900ppm、O<sub>2</sub> 12%

(体積で) SO<sub>x</sub> 0～300ppm、He 残部

反応温度：400～600℃

空間速度：3000h<sup>-1</sup>～5200h<sup>-1</sup>

各触媒の調製条件と試験結果を表1にまとめて示す。

【0031】

【表1】

(4)

特開平4-354536

5

6

例	原料金属塩	担持量 重量%	SO <sub>2</sub> 濃度 ppm	SV h <sup>-1</sup>	NO <sub>x</sub> の分解率%		
					400℃	500℃	600℃
1	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg	1.1	0	35000	15.2	49.2	34.0
2	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg	1.5	0	52000	2.6	23.1	30.7
3	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	200	36000	1.1	2.5	14.0
4	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2	300	37000	1.0	1.7	11.1
5	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	180	30000	1.2	5.5	29.5
6	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.9	190	40000	5.7	7.1	13.5

【0032】例7~9

アルミナ担体として市販のγ-アルミナ粉末（比表面積 135m<sup>2</sup>/g）を使用し、これに硝酸銀水溶液、酢酸銀エタノール溶液などを含浸せしめた。これらを110℃に保持して3時間乾燥させた後、500℃において2時間焼成した。

【0033】この場合の銀の担持量は、金属換算でγ-アルミナに対して外掛けで1~1.5重量%であり、銀の担持量は各溶液の濃度を変えることによって調整した。このようにして調製した各触媒を例1~6と同様の方法\*

\*により7~15メッシュの粒度のものとした。

【0034】調製した各触媒をそれぞれ通常の常圧固定

床流通反応装置に入れて次の条件で反応を行なわせた。

反応ガス組成：NO<sub>x</sub> 1000ppm, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1000ppm, O<sub>2</sub> 10%,(体積で) SO<sub>2</sub> 0~300ppm, 残部 He

反応温度：400~600℃

空間速度：36000~51000h<sup>-1</sup>

各触媒の調製条件と試験結果を表2にまとめて示す。

【0035】

【表2】

例	原料金属塩	担持量 重量%	SO <sub>2</sub> 濃度 ppm	SV h <sup>-1</sup>	NO <sub>x</sub> の分解率%		
					400℃	500℃	600℃
7	CH <sub>3</sub> COOAg	1.5	0	36000	12.3	65.0	33.9
8	AgNO <sub>3</sub>	1.0	0	51000	9.6	54.1	27.9
9	AgNO <sub>3</sub>	1.1	300	37000	1.1	15.5	37.9

【0036】例10~16

アルミナ担体として市販のγ-アルミナ粉末（比表面積 110m<sup>2</sup>/g）を使用し、各種アルカリ土類金属の硝酸塩、酢酸塩と硝酸銀の両方を含む混合水溶液を含浸せしめた。

【0037】これらを100℃において10時間乾燥させた後、550℃で3時間焼成してアルカリ土類金属と銀の両方を担持した触媒を得た。

【0038】アルカリ土類金属と銀の担持量は金属換算でγ-アルミナに対して1~1.6wt%であり、アルカリ土類金属と銀の担持量は溶液の濃度を変えることによって調整した。

【0039】これらの触媒をそれぞれ例1~6と同様にして20~40メッシュの粒度のものとした。これらの触媒をそれぞれ通常の常圧固定床流通反応装置に入れ、次の条件で反応せしめた。

【0040】反応ガス組成：NO<sub>x</sub> 900ppm, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 600ppm, O<sub>2</sub> 11%,

(体積で) SO<sub>2</sub> 0~500ppm, 残部 He

反応温度：300~600℃

空間速度：35000~50000h<sup>-1</sup>

各触媒の調製条件と試験結果を表3にまとめて示す。

【0041】

【表3】

(5)

特開平4-354536

7

8

例	原料金属塩	担持量 重量%	SO <sub>2</sub> 濃度 ppm	S V h <sup>-1</sup>	NO <sub>x</sub> の分解率%			
					300℃	400℃	500℃	600℃
10	AgNO <sub>3</sub>	1.1	6	85000	1.7	20.1	75.6	44.4
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2						
11	AgNO <sub>3</sub>	1.3	210	36000	12.5	13.1	14.5	35.7
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.1						
12	AgNO <sub>3</sub>	1.2	6	50000	1.2	10.3	54.1	27.9
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2						
13	AgNO <sub>3</sub>	1.1	200	37000	9.1	15.2	19.8	51.7
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0						
14	AgNO <sub>3</sub>	1.2	220	35000	10.5	11.2	13.7	50.4
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2						
15	AgNO <sub>3</sub>	1.1	210	36000	13.6	14.5	15.2	50.7
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0						
16	AgNO <sub>3</sub>	1.0	500	35000	9.8	10.5	11.2	33.2
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.1						

【0042】例17（比較例）

市販のγ-アルミナ粉末（比表面積 138m<sup>2</sup>/g）を例1～6と同様にして10～20メッシュの粒度に調整し、通常の常圧固定床流通反応装置に入れて下記の条件で反応を行なわせたところ、600℃まで昇温してもNO<sub>x</sub>分解活性はほとんど発現しなかった。

【0043】反応ガス組成；NO<sub>x</sub> 1100ppm, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1000ppm, O<sub>2</sub> 10%,

（体積で）SO<sub>2</sub> 200ppm, 残部 He

反応温度；300～600℃

空間速度；36000 h<sup>-1</sup>

【0044】

【発明の効果】（1）本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒は、酸素が10%以上、NO<sub>x</sub>がppmオーダーという酸素が大過剰に存在

し、NO<sub>x</sub>の濃度が小さい排ガスの場合にも高活性であり、NO<sub>x</sub>を無害なN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解するのに有効である。

【0045】（2）本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒の高い活性は、SO<sub>2</sub>のような被毒成分が500ppm程度まで共存していても維持される。

【0046】（3）本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒を使用する場合には、処理する排ガスについて格別な前処理を必要とせず、そのまま反応ガスを触媒層へ導入することができる。

【0047】（4）本発明のNO<sub>x</sub>分解触媒では炭化水素を用いており、従来のNO<sub>x</sub>分解触媒のようにアンモニアを用いなくてもディーゼルエンジンからの排ガス中のNO<sub>x</sub>の除去ができる。